

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-221518

(P2003-221518A)

(43)公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	チーマート(参考)
C 09 B 33/12		C 09 B 33/12	2 C 05 6
B 41 J 2/01		B 41 M 5/00	B 2 H 08 6
B 41 M 5/00			E 2 H 11 1
	5/38	C 09 D 11/00	4 J 03 9
		B 41 J 3/04	1 0 1 Y
		審査請求 未請求 請求項の数 2	OL (全 24 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-23871(P2002-23871)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22)出願日 平成14年1月31日(2002.1.31)

(72)発明者 花木 直幸

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

F ターム(参考) 20056 EA13 FC02

2H086 BA01 BA15 BA33 BA53 BA56

2H111 AA05 AA09 AA27 BA39 BA75

4J039 BC03 BC33 BC41 BC50 BC51

BC54 BC55 GA24

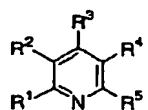
(54)【発明の名称】 着色組成物

(57)【要約】

【課題】 色相と堅牢性に優れた着色画像形成材料を与えるインク組成物、インクジェット用インクなどの各種着色組成物を提供する。

【解決手段】 媒体と下記一般式(1)で表される化合物とを含有することを特徴とする着色組成物。式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は水素原子または一価の置換基を表す。但しR¹～R⁵のうち任意の2つは、R^aおよびR^bを表す。A¹およびA²はそれぞれ置換あるいは無置換のアリール基またはヘテロアリール基を表す。

【化1】



一般式(1)

Ra: —N=N—A¹

Rb: —N=N—A²

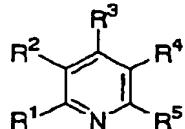
BEST AVAILABLE COPY

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 媒体と下記一般式(1)で表される化合物とを含有することを特徴とする着色組成物。

【化1】



一般式(1)

Ra: $\text{—N}=\text{N—A}^1$ Rb: $\text{—N}=\text{N—A}^2$

式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は水素原子または一価の置換基を表す。但しR¹～R⁵のうち任意の2つは、R^aおよびR^bを表す。A¹およびA²はそれぞれ置換あるいは無置換のアリール基またはヘテロアリール基を表す。

【請求項2】 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に請求項1に記載の着色組成物を含有するインクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、画像形成等に用いる着色組成物に関し、詳しくはインク、感熱記録材料、カラートナー、カラーフィルター等に用いられる着色組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、画像記録材料としては、特にカラー画像を形成するための材料が主流であり、具体的には、インクジェット方式の記録材料、感熱転写方式の記録材料、電子写真方式の記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等が盛んに利用されている。また、撮影機器ではCCDなどの撮像素子において、ディスプレーではLCDやPDPにおいてカラー画像を記録・再現するためにカラーフィルターが使用されている。これらのカラー画像記録材料やカラーフィルターでは、フルカラー画像を再現あるいは記録するために、所謂、加色法や減色法の3原色の色素が使用されているが、好ましい色再現域を実現できる吸収特性を有し、かつ様々な使用条件、環境条件に耐えうる堅牢な色素が望まれる。

【0003】インクジェット記録方法は、材料費が安価であること、高速記録が可能であること、記録時の騒音が少ないこと、更にカラー記録が容易であることから、急速に普及し、更に発展しつつある。インクジェット記録方法には、連続的に液滴を飛翔させるコンティニュアス方式と画像情報信号に応じて液滴を飛翔させるオンデマンド方式があり、その吐出方式にはピエゾ素子により圧力

を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。また、インクとしては、水性インク、油性インク、あるいは固体(溶融型)インクが用いられる。

【0004】このようなインクに用いられる色素に対しては、溶剤に対する溶解性あるいは分散性が良好なこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、環境中の活性ガス(NO_x、オゾン等の酸化性ガスの他SO_xなど)に対して堅牢であること、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、更には、安価入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす色素を捜し求めることは、極めて難しい。特に、良好な色相を有し、光および環境中の活性ガス、中でもオゾンなどの酸化性ガスに対して堅牢な色素が強く望まれている。

【0005】電子写真方式を利用したカラーコピア、カラーレーザープリンターにおいては、一般に樹脂粒子中に着色材を分散させたトナーが広く用いられている。カラートナーに要求される性能として、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性、特にOver Head Projector(以下OHP)で使用される際に問題となる高い透過性(透明性)、及び使用される環境条件下における各種堅牢性が挙げられる。顔料を着色材として粒子に分散させたトナーが特開昭62-157051号、同62-255956号及び特開平6-118715号に開示されているが、これらのトナーは耐光性には優れるが、不溶性であるため凝集しやすく、透明性の低下や透過色の色相変化が問題となる。一方、染料を着色材として使用したトナーが特開平3-276161号、同7-209912号、同8-123085号に開示されているが、これらのトナーは逆に透明性が高く、色相変化はないものの、耐光性に問題がある。

【0006】感熱転写記録は、装置が小型で低成本化が可能のこと、操作や保守が容易であること、更にランニングコストが安いこと等の利点を有している。感熱転写記録で使用される色素に要求される性能として、好ましい色再現域を実現出来る吸収特性、熱移行性と転写後の定着性の両立、熱安定性、得られた画像の各種堅牢性が挙げられるが、従来知られていた色素ではこれらの性能をすべて満足するものはない。例えば定着性と耐光性を改良する目的から、熱拡散性色素を含む受像材料中に添加した遷移金属イオンによってキレート形成させる感熱転写記録材料及び画像形成方法が特開昭60-2398号等で提案されているが、形成されるキレート色素の吸収特性は不満足なレベルであり、遷移金属を使用することによる環境上の問題もある。

【0007】カラーフィルターは高い透明性が必要とさ

(3)

3

れるために、染料を用いて着色する染色法と呼ばれる方法が行われてきた。たとえば、被染色性のフォトレジストをパターン露光、現像することによりパターンを形成し、次いでフィルタ色の染料で染色する方法を全フィルタ色について順次繰り返すことにより、カラーフィルターを製造することができる。染色法の他にも米国特許4,808,501号や特開平6-35182号などに記載されたポジ型レジストを用いる方法によってもカラーフィルターを製造する事ができる。これらの方法は染料を使用するために透過率が高く、カラーフィルターの光学特性は優れているが、耐光性や耐熱性等に限界があり、諸耐性に優れかつ透明性の高い色素が望まれていた。一方、染料の代わりに耐光性や耐熱性が優れる有機顔料を用いる方法が広く知られているが、顔料を用いたカラーフィルターでは染料のような光学特性を得ることは困難であった。

【0008】上記の各用途で使用する色素には、共通して次のような性質を具備している必要がある。即ち、色再現性上好ましい吸収特性を有すること、使用される環境条件下における堅牢性、例えば耐光性、耐熱性、耐湿性、オゾンなどの酸化性ガスに対する耐性、その他亜硫酸ガスなどの耐薬品堅牢性が良好であること、モル吸光計数が大きいこと等である。

【0009】従来、アゾ色素のカップリング成分としてフェノール、ナフトール、アニリン等が広く使用されてきている。これらのカップリング成分により得られる色相の良好なアゾ色素として、特開平11-209673号、特登第3020660号等に開示された色素が知られているが、光堅牢性が劣るという問題点を有する。これを改良するものとして最近良好な色相を有し光堅牢性を向上させた色素が特願2000-220649に開示されている。しかし上記特許で知られている色素は何れもオゾンなどの酸化性ガスに対する堅牢性は極めて不十分である。本特許の発明者はオゾン等の酸化性ガスに対して堅牢な色素を開発すべく、従来のフェノール、ナフトール、アニリン等のカップリング成分から脱却して、含窒素ヘテロ環化合物をカップリング成分として使用するという考えに至った。これまで、ピリジン、ピラジンをカップリング成分とするアゾ色素に関する特許としては、特開昭49-74718号、EP23309号、DE2513949号、DE2832020号、DE2525505号等が知られているが、当時これらの色素をインクジェット用インクに用いることは知られていなかったばかりか、これらに記載されているアゾ色素では、光、熱、湿度および環境中の活性ガスなどに対しての堅牢性が不十分であった。

【0010】一方、1つのピリジン環上に2つ以上の芳香族基がアゾ基を介して結合しているビスアゾ化合物の例は、ピリジン環の3-および5-位にそれぞれ結合しているものとして、US-1680109、US-39

23780、J. Am. Chem. Soc. 1934年、56巻、1711ページ、J. Heterocycl. Chem. 1969年、6巻、447ページ、J. Pharm. Sci. 1970年、59巻、1031ページ、J. Heterocycl. Chem. 1971年、8巻、841ページ、J. Heterocycl. Chem. 1975年、12巻、789ページ、2-位および5-位にそれぞれ結合しているものとして、Tetrahedron Lett. 1993年、34巻、2019ページ、Tetrahedron 1994年、50巻、4995ページ、などに記載があるが、いずれも芳香族基としてはアリール基のみであり、ヘテロアリール基が結合したビスアゾ化合物はこれまで知られていない。また、これらの化合物を着色組成物中の着色成分として使用する例は知られていない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来の上記問題点を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、

- 1) 色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルターなどの各種着色組成物を提供し、
- 2) 該着色組成物の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインク及びこのインクに好適なインクジェット記録方法を提供することを目的とする事にある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は、良好な色相を有し、且つ光およびオゾンに対する堅牢性の高い着色組成物を目指してアゾ化合物を詳細に検討したところ、特定の色素構造の下記一般式(1)で表されるビスアゾ化合物を含む着色組成物により、前記課題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。即ち、

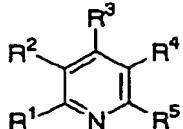
1. 下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする着色組成物。

【0013】

【化2】

(4)

5

**Ra:** —N=N-A^1 **Rb:** —N=N-A^2

[0014] 式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は水素原子または一価の置換基を表す。但し R^1 ～ R^5 のうち任意の2つは、 Ra および Rb を表す。 A^1 および A^2 はそれぞれ置換あるいは無置換のアリール基またはヘテロアリール基を表す。

2. 一般式(1)で表される化合物が下記一般式(1a)で表されることを特徴とする前記1に記載の着色組成物。

[0015]

【化3】



[0016] 式中、 R^{23} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} および R^{29} は水素原子または一価の置換基を表す。 A^{21} および A^{22} は置換あるいは無置換のアリール基またはヘテロアリール基を表す。

3. 前記1または2に記載の着色組成物を含有することを特徴とするインク。

4. 前記3に記載のインクがインクジェット用であることを特徴とするインク。

5. 支持体上に白色無機顔料粒子を含有するインク受像層を有する受像材料上に前記4に記載のインクを用いて画像形成することを特徴とするインクジェット記録方法。

6. 前記1または2に記載の着色組成物を含有することを特徴とする感熱記録材料用インクシート。

7. 前記1または2に記載の着色組成物を含有することを特徴とするカラートナー。

8. 前記1または2に記載の着色組成物を含有することを特徴とするカラーフィルター。

[0017]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。なお本明細書において「～」はその前後に記載される数値を、それぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

[0018] 本発明の着色組成物は、一般式(1)で表される化合物を含むことを特徴とする。化合物(1)に

(4)

6

について詳しく説明する。式(1)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ水素原子または1価の置換基を表す。1価の置換基として好ましくは、ハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基、ビシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリール及びヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に上記の基で置換されていてもよい。

[0019] R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 として好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1から20までのアルキル基、置換または無置換のアリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基(さらに炭素数1から3までのアルキル基により置換されてもよい)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基である。さらに好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基である。特に好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、アミノ基、カルボキシル基である。

[0020] R^1 ～ R^5 のうち任意の2つは、 Ra および Rb を表す。 Ra および Rb であるものは R^1 ～ R^5 のいずれであってもよいが、 R^2 および R^4 である場合が特に好ましい。

[0021] Ra および Rb 中、 A^1 および A^2 はそれぞれ置換あるいは無置換のアリール基、ヘテロアリール基を表す。 A^1 および A^2 は同一であっても異なっていてもよい。 A^1 および A^2 の少なくとも一方はヘテロアリール基である場合が好ましく、いずれもヘテロアリール基である場合がより好ましい。

[0022] アリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基が挙げられる。前記アリール基は任意の

(5)

7

位置に置換基を有していてもよく、アリール基上の置換基同士が結合して縮合環を形成してもよい。

【0023】ヘテロアリール基の具体例としては、ピロリル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、フリル基、イソオキサゾリル基、オキサゾリル基、チエニル基、イソチアゾリル基、チアゾリル基、オキサジアゾリル基、チアジアゾリル基、ピリジル基、ピリダジニル基、ピリミジニル基、ピラジニル基などが挙げられる。前記ヘテロアリール基は、任意の位置に置換基を有していてもよい。置換基の例としては、前述の1価の置換基の例が挙げられる。ヘテロアリール基上の置換基同士が結合して縮合環を形成してもよい。またヘテロアリール基中の窒素原子は4級化されていてもよい。ヘテロアリール基として好ましくは、ピラゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、オキサゾリル基、チエニル基、チアゾリル基、チアジアゾリル基である。特に好ましくはピラゾリル基である。

【0024】化合物(1)は、化合物(1a)で表される場合がより好ましい。すなわち、ピリジン環の3および5位にアゾ基が結合しており、2および6位はアミノ

(6)

8

基であることが好ましい。

【0025】R²³、A²¹およびA²²は、それぞれ上述のR³、A¹およびA²の場合と同義である。R²⁶、R²⁷、R²⁸およびR²⁹は、それぞれ水素原子または1価の置換基を表す。1価の置換基としては上述の1価の置換基の例が挙げられる。R²⁶～R²⁹として好ましくは、置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、スルホ基である。より好ましくは置換あるいは無置換のアルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。特に好ましくは、R²⁶およびR²⁸が水素原子、R²⁷およびR²⁹が置換あるいは無置換のアリール基の場合である。また、R²⁶とR²⁷、R²⁸とR²⁹の組で結合して、窒素原子を含んだ環を形成してもよい。

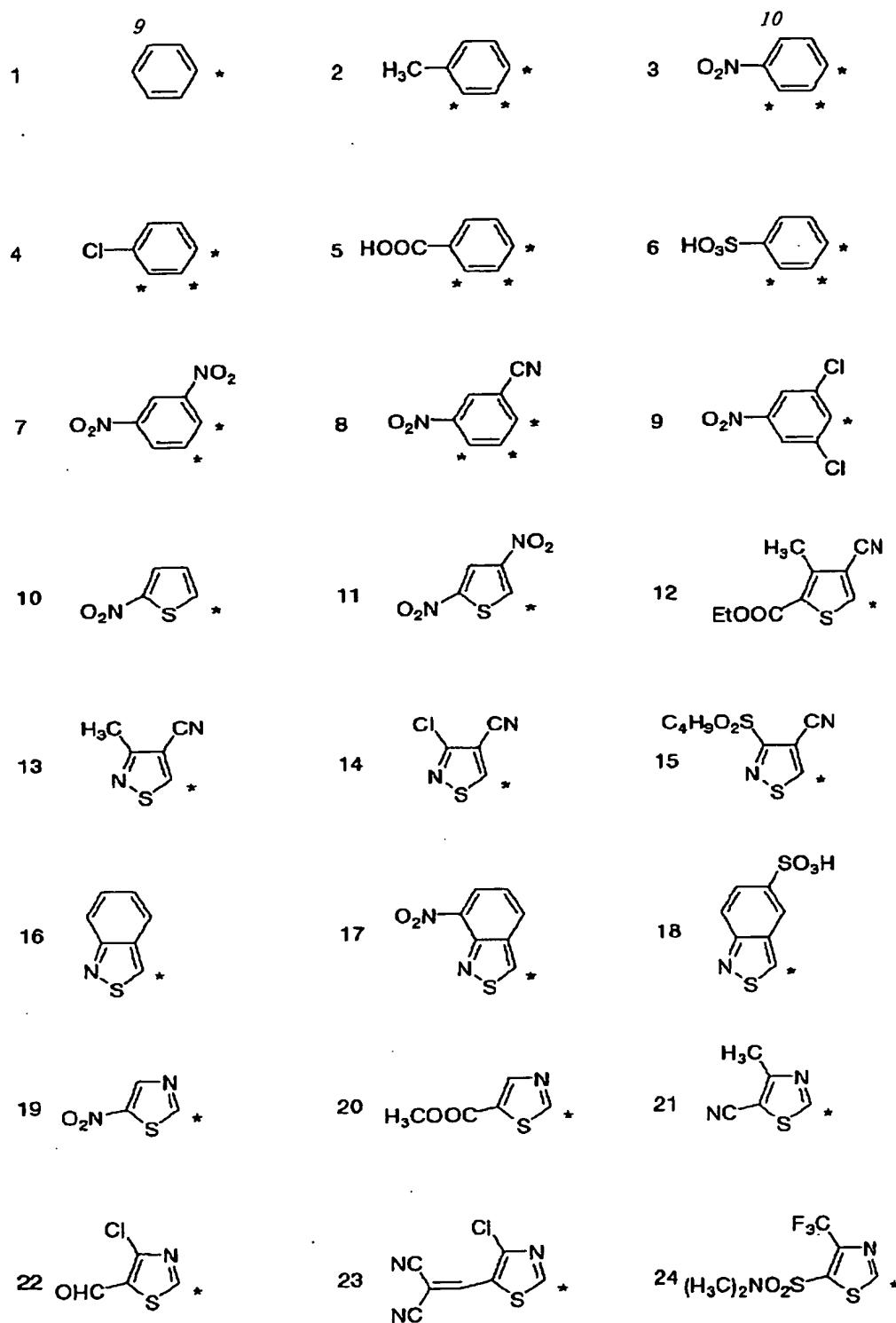
【0026】化合物(1)におけるA¹およびA²、化合物(1a)におけるA²¹およびA²²で表される、アリール基またはヘテロアリール基としては、次のものが挙げられる。なお、アゾ基が置換する位置に*印を付けた。

【0027】

【化4】

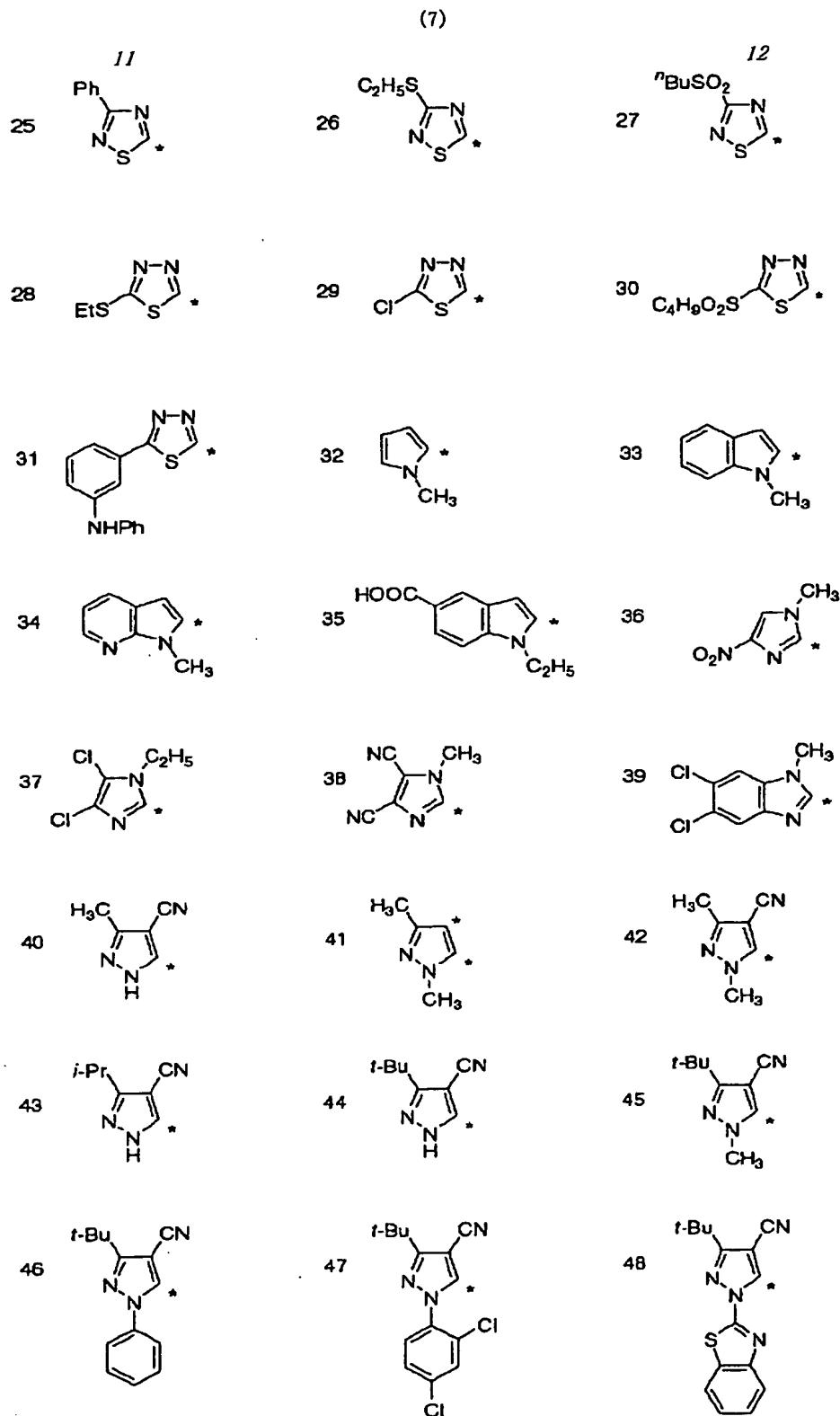
20

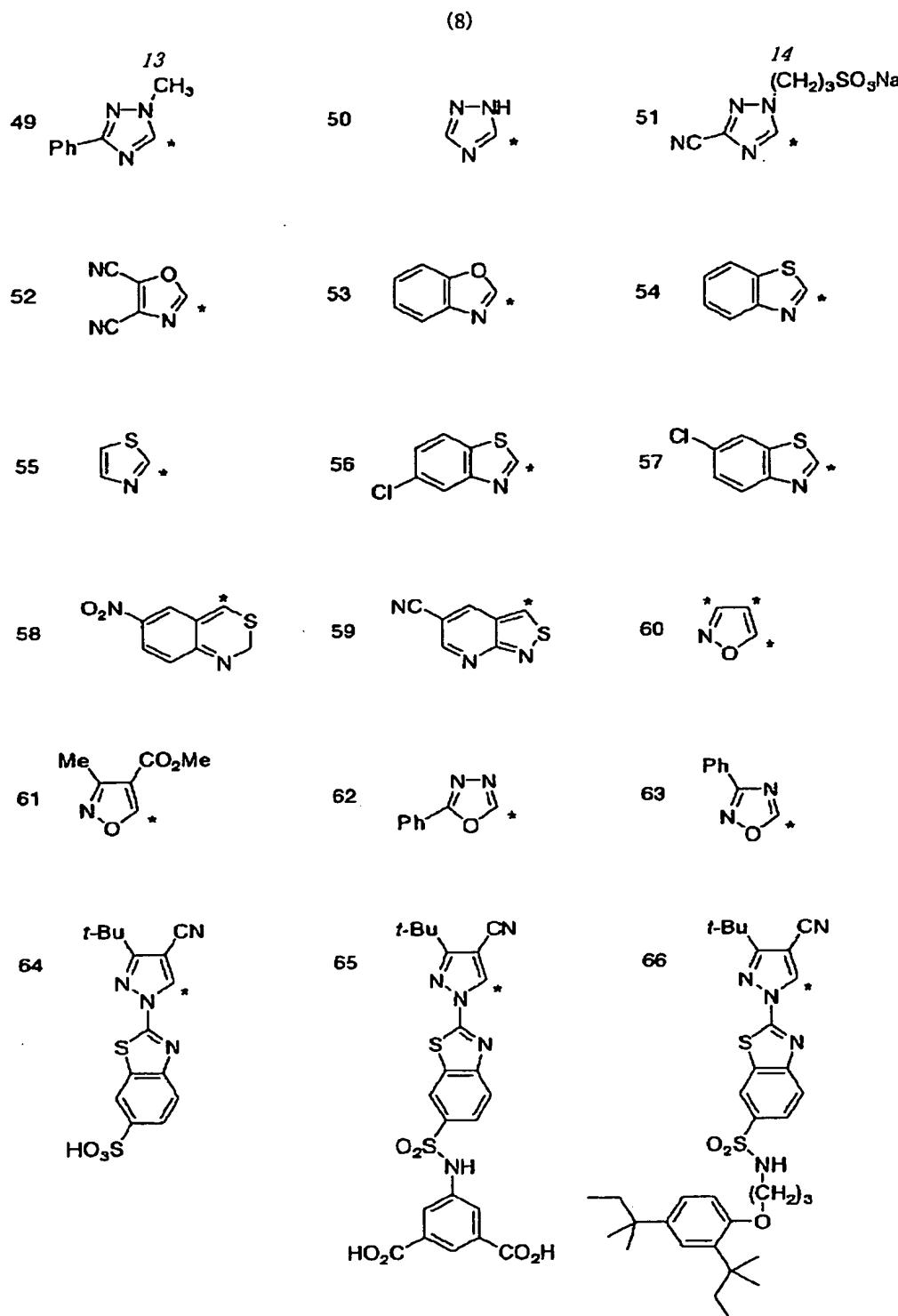
(6)



【0028】

【化5】





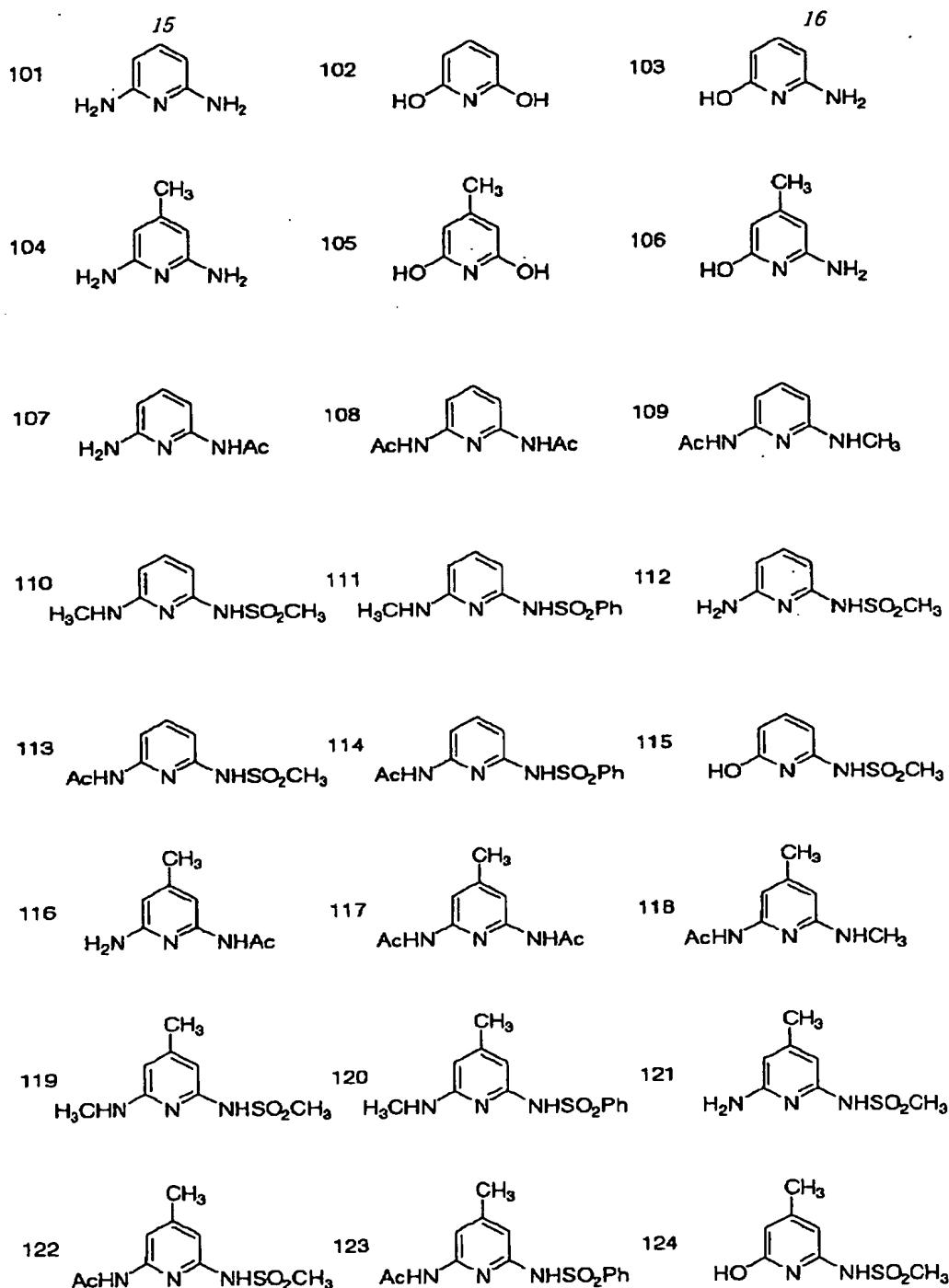
【0030】化合物(1)における2つのアゾ基を除いた置換ピリジン環部分構造としては、次のものが挙げられる。2つのアゾ基を除いた置換ピリジン環部分構造は、以下の構造からピリジン環上の水素原子を2つ取り除いてできる構造である。アゾ基を介してアリール基ま

たはヘテロアリール基と結合する位置は、既に水素原子以外の置換基を有する位置を除いて任意に選択できる。

【0031】

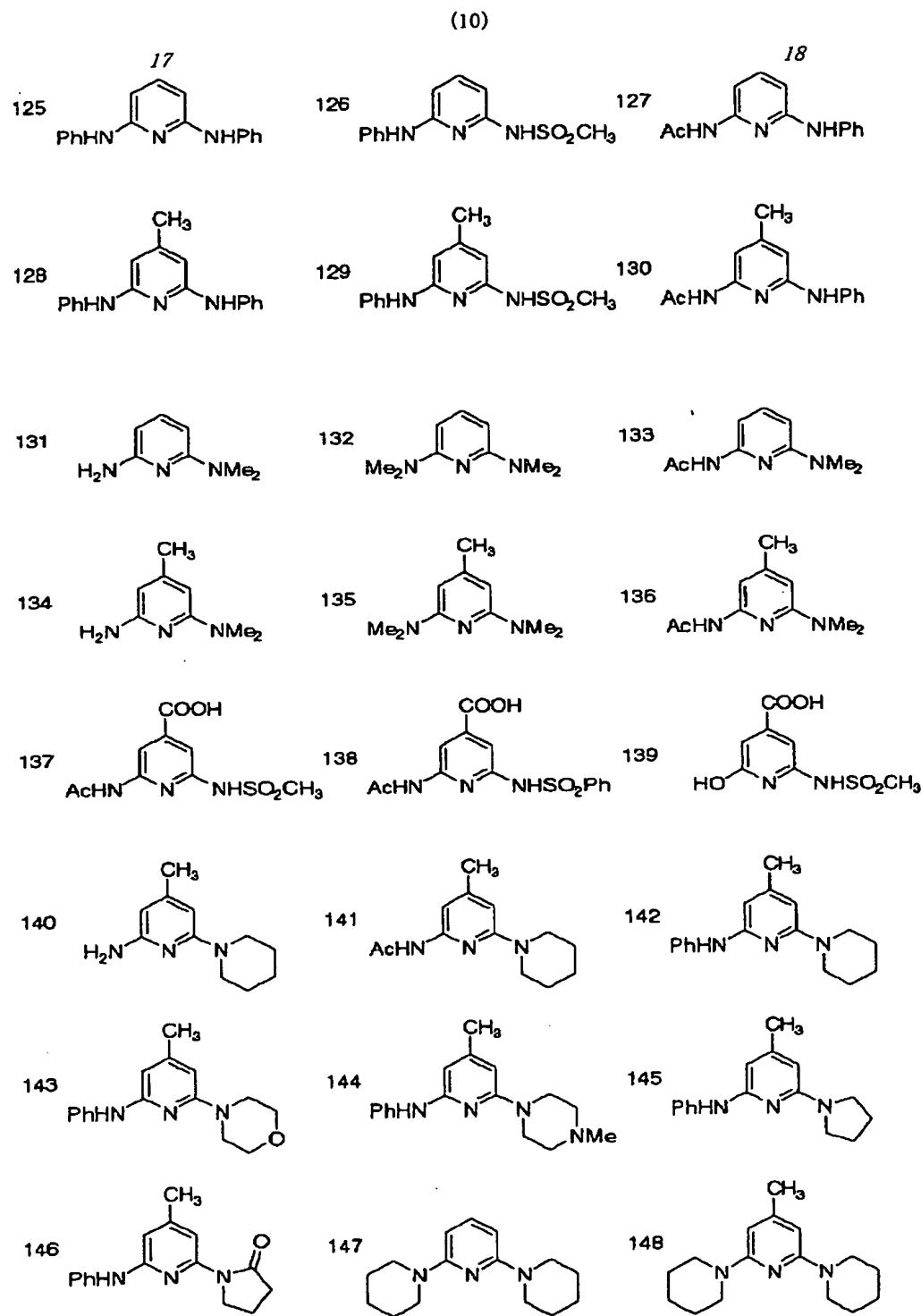
【化7】

(9)



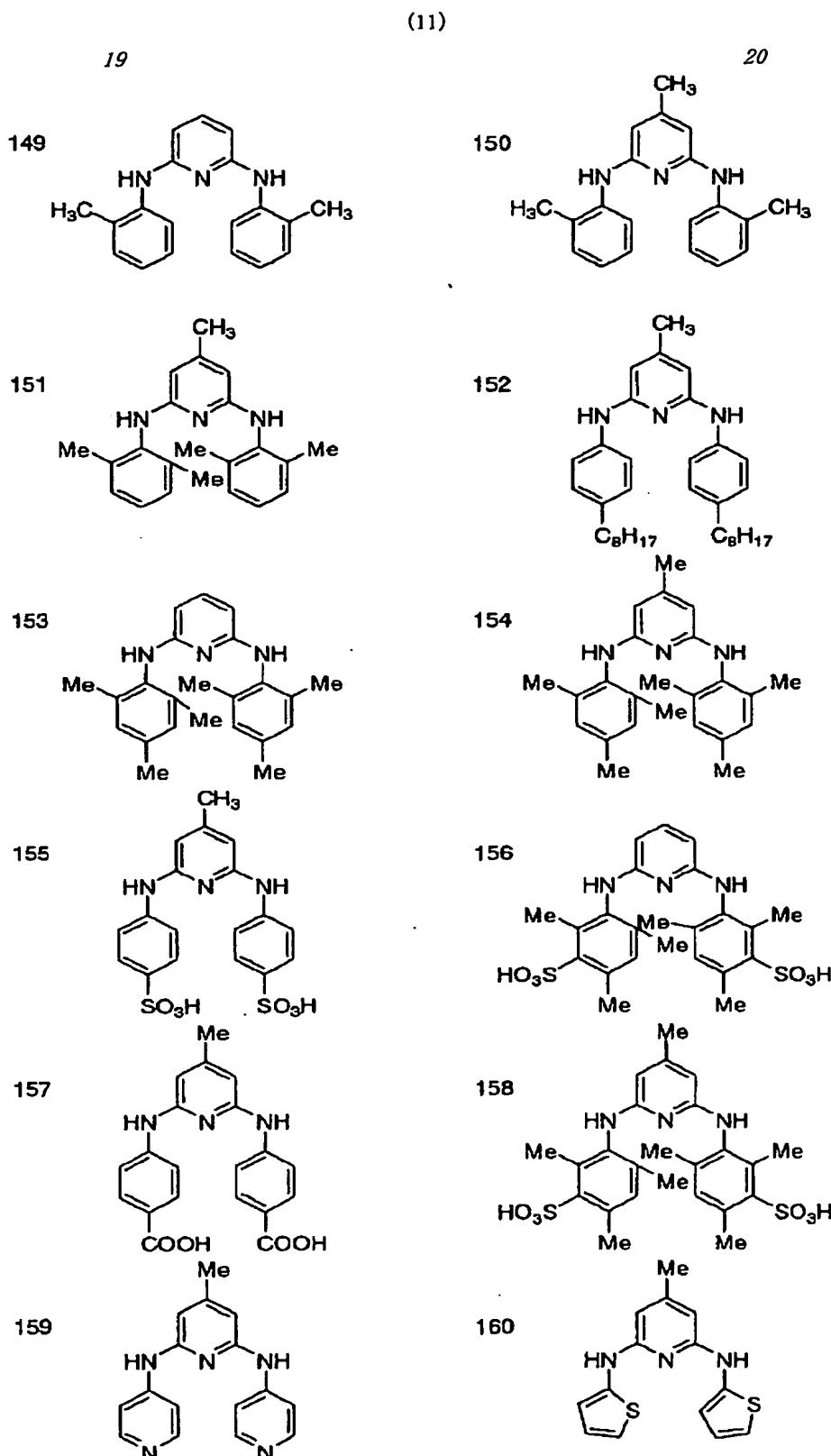
【0032】

40 【化8】



[0033]

【化9】



【0034】化合物(1)の具体例は、上記アゾ基への置換基の具体例a(1~66)とR_a及びR_bを除いた置換ピリジン環部分構造の具体例b(101~160)の置換基の組み合わせであり、番号と置換位置の組み合わせで記述される。例えば、b101で表されるピリジ

ン環の3位に具体例a(2)のアリール基の4位で、同ピリジン環の5位に具体例a(11)のヘテロアリール基の5位でそれぞれアゾ基を介して結合している化合物を「3-(4-2)-5-(5-11)-101」と表す。なお、上記表記の(4-2)の「4-」、(5-1

(12)

21

1) の「5-」は削除してもよく、その場合には具体例 a (2) については、そのアゾ基への置換位置が限定されないことを意味する。また、得られた化合物(1)の置換基の位置番号は IUPACに準じるものとする。但し、本発明はこれらによって限定されない。なお、本願明細書において、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基、i-Prはイソプロピル基、n-Buはノルマルブチル基、t-Buはターシャリーブチル基、Acはアセチル基を示す。

【0035】化合物(1)は、いずれの方法を用いて合成してもよい。化合物(1)中のアゾ基については、日本化学会編“新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応III”(1978年、丸善)、1516~1534ページ、S. R. Sandler, W. Karo著“Organic Functional Group Preparations Volume II”(1971年、Academic Press) Chapter 14, 286~342ページ、などに記載されている方法を用いて形成することができる。中でも、a) 1級アニリンまたはヘテロ環1級アミンと、ジアゾ化剤とを反応させてジアゾニウム塩を形成し、b) 前記ジアゾニウム塩をカプラー成分と反応させることによるジアゾカップリングを経由して合成される場合が特に好ましい。

【0036】化合物(1)には2つのアゾ結合が存在するが、これらの結合は連続してアゾカップリングをおこなうことによって形成しても、いずれか一方のアゾ結合を形成したモノアゾ中間体を単離し、改めてジアゾ化剤と反応させて他方のアゾ結合を形成してもよい。また、単離した中間体をジアゾ成分として使用してカプラー成分とジアゾカップリングさせてもよい。中間体を単離する場合、連続してジアゾカップリングをおこなっても、別の官能基変換などをその前におこなってもよい。A¹とA²が同一である場合、1つずつカップリングをおこなってもよいし、2当量以上のジアゾ化剤をカップリング剤に対して反応させることで、一度に2つのアゾ結合を形成させてもよい。A¹とA²が異なる場合、1つだけアゾ結合を形成したモノアゾ中間体を単離して次のジアゾカップリングをおこなうことが好ましいが、最初のアゾカップリングが終了した後、引き続き次のジアゾ化剤を加えて反応をおこなってもよい。また、化合物(1)の合成において、最終工程はジアゾカップリングであっても、それ以外の官能基変換反応であってもよい。

【0037】ヘテロ環1級アミンからジアゾニウム塩を形成させる工程は、Chem. Rev. 1975年、第75巻、241ページ記載の方法などを参考にすることができる。ジアゾ化剤としては、亜硝酸ナトリウムの希塩酸水溶液、亜硝酸イソペンチルまたはニトロシリ硫酸などを使用することができる。

【0038】化合物(1)の合成に用いられるカップリ

22

ング成分となるピリジン誘導体は、特開昭51-83631、特開昭49-74718、特公昭52-46230などに記載されている方法を利用して合成することができる。

【0039】化合物(1)中のアゾ基は、化合物の構造によってアゾ型(-N=N-)およびヒドラン型(=N-NH-)を取り得るが、本発明においては、すべてアゾ型で記載している。化合物(1)中にその他の互変異性体が存在する場合においても、本明細書においては代表的な形の一つで記載しているが、本明細書の記述と異なる互変異性体も本発明に含まれる。

【0040】化合物(1)には、その合成過程や単離法などによって対塩を伴っているものも含まれる。対塩としてはいずれのものでもよいが、例えば、ハロゲンイオン、硫酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、スルホン酸イオン、リン酸イオン、酢酸イオン、金属イオン、アンモニウムイオンなどが挙げられる。構造によっては分子内塩を形成してもよい。

【0041】また本発明は、化合物(1)が同位元素(例えば、²H、³H、¹³C、¹⁵N)を含有していても適用できる。

【0042】化合物(1)を含む本発明の着色組成物の用途としては、画像、特にカラー画像を形成するための画像形成材料が挙げられる。具体的には、インクジェット方式記録材料を始めとして、感熱転写型画像記録材料、感圧記録材料、電子写真方式を用いる記録材料、転写式ハロゲン化銀感光材料、印刷インク、記録ペン等があり、好ましくはインクジェット方式記録材料、感熱転写型画像記録材料、電子写真方式を用いる記録材料であり、更に好ましくはインクジェット方式記録材料である。また、米国特許4,808,501号、特開平6-35182号などに記載されているLCDやCCDなどの固体撮像素子で用いられるカラーフィルター、各種繊維の染色の為の染色液にも適用できる。

【0043】化合物(1)は、その用途に適した溶解性、分散性、熱移動性など必要な物性に応じて、置換基を調整して使用する。また、化合物(1)の使用形態は、組成物であれば特に制限はなく、溶解、乳化分散、更には固体分散でも使用できる。以下、本発明の着色組成物の用途について個別に詳述する。

【0044】[インク] 本発明のインクは、親油性媒体や水性媒体中に化合物(1)を溶解及び/又は分散させることによって作製することができ、好ましくは、水性媒体を用いる場合である。本発明のインクは上述のように耐候性に優れた色素を含有するので、インクジェット記録用インクとして好適に用いることができる。必要に応じてその他の添加剤が、本発明の効果を害しない範囲内において含有される。その他の添加剤としては、例えば、乾燥防止剤(湿润剤)、褪色防止剤、乳化安定剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防黴剤、pH

(13)

23

調整剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知の添加剤が挙げられる。これらの各種添加剤は、水溶性インクの場合にはインク液に直接添加する。油溶性染料を分散物の形で用いる場合には、染料分散物の調製後分散物に添加するのが一般的であるが、調製時に油相または水相に添加してもよい。前記乾燥防止剤はインクジェット記録方式に用いるノズルのインク噴射口において該インクジェット用インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。

【0045】前記乾燥防止剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1, 3-ブロパンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールブロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

【0046】前記浸透促進剤は、インクジェット用インクを紙により良く浸透させる目的で好適に使用される。前記浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ（トリ）エチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に5～30質量%含有すれば通常充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起さない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

【0047】前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭

50

24

48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

【0048】前記褪色防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用される。前記褪色防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

【0049】前記防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオニ-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0. 02～1. 00質量%使用するのが好ましい。

【0050】前記pH調整剤としては前記中和剤（有機塩基、無機アルカリ）を用いることができる。前記pH調整剤はインクジェット用インクの保存安定性を向上させる目的で、該インクジェット用インクがpH6～10と夏用に添加するのが好ましく、pH7～10となるように添加するのがより好ましい。

【0051】前記表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。尚、本発明の着色組成物を含むインクジェット用インクの表面張力は20～60mN/mが好ましい。さらに25～45mN/mが好ましい。また本発明のインクジェット用インクの粘度は30mPa·s以下が好ましい。更に20mPa·s以下に調整することがより好ましい。界面活性剤の例としては、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンズルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホカハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩

(14)

25

等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミノオキシドのようなアミノオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0052】前記消泡剤としては、フッ素系、シリコン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

【0053】化合物(1)を水性媒体に分散させる場合は、特開平11-286637号、特願平2000-78491号、同2000-80259号、同2000-62370号のように化合物と油溶性ポリマーとを含有する着色微粒子を水性媒体に分散したり、特願平2000-78454号、同2000-78491号、同2000-203856号、同2000-203857号のように高沸点有機溶媒に溶解した化合物(1)を水性媒体中に分散することが好ましい。化合物(1)を水性媒体に分散させる場合の具体的な方法、使用する油溶性ポリマー、高沸点有機溶剤、添加剤及びそれらの使用量は、前記特許に記載されたものを好ましく使用することができる。あるいは、前記ビスアゾ化合物を固体のまま微粒子状態に分散してもよい。分散時には、分散剤や界面活性剤を使用することができる。

【0054】分散装置としては、簡単なスターラーやインペラーオン拌方式、インラインオン拌方式、ミル方式(例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテーター-ミル等)、超音波方式、高圧乳化分散方式(高圧ホモジナイザー；具体的な市販装置としてはゴーリングホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、De BEE 2000等)を使用することができます。上記のインクジェット記録用インクの調製方法については、先述の特許以外にも特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号、特開平11-286637号、特願2000-87539号の各公報に詳細が記載されていて、本発明のインクジェット記録用インクの調製にも利用できる。

【0055】前記水性媒体は、水を主成分とし、所望により、水混和性有機溶剤を添加した混合物を用いること

26

ができる。前記水混和性有機溶剤の例には、アルコール(例えば、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサンノール、シクロヘキサンノール、ベンジルアルコール)、多価アルコール類(例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサヒドロオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングルコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)及びその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサンソリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が含まれる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

【0056】本発明のインク100質量%中、化合物(1)を0.2質量%以上20質量%以下含有するのが好ましい。また、本発明のインクジェット用インクには、化合物(1)とともに、他の色素を併用してもよい。2種類以上の色素を併用する場合は、色素の含有量の合計が前記範囲となっているのが好ましい。

【0057】本発明のインク及びインクジェット記録用インクは、単色の画像形成のみならず、フルカラーの画像形成に用いることができる。フルカラー画像を形成するために、イエロー色調インク、マゼンタ色調インク、及びシアン色調インクを用いることができ、また、色調を整えるために、更にブラック色調インクを用いてもよい。また、化合物(1)以外にも類似色調の他の染料を併用してもよい。

(15)

27

【0058】適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分(以降カブラー成分と呼ぶ)としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロンやピリドン等のようなヘテロ環類、開鎖型活性メチレン化合物類、などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分として開鎖型活性メチレン化合物類などを有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチノキソノール染料等のようなメチレン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

【0059】適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類などを有するアゾメチン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、シアニン染料、オキソノール染料などのようなメチレン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドン等のようなキノン染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環染料等を挙げることができる。また、本発明の色素を2種以上併用してもよい。

【0060】適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類などを有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカブラー成分としてフェノール類、ナフトール類、ピロロトリアゾールのようなヘテロ環類などを有するアゾメチン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料などのようなポリメチン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料などのようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；インジゴ・チオインジゴ染料などを挙げができる。前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマー-カチオンであってもよい。適用できる黒色材としては、ジスアゾ、トリスアゾ、テトラアゾ染料のほか、カーボンブラックの分散体を挙げることができる。

【0061】次に本発明のインクに好適に用いられるインクジェット記録方法について説明する。

28

【インクジェット記録方法】インクジェット記録方法は、前記インクジェット記録用インクにエネルギーを供与して、公知の受像材料、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、特開昭62-238783号公報、特開平10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等に画像を形成する。

【0062】画像を形成する際に、光沢性や耐水性を与えたたり耐候性を改善する目的からポリマーラテックス化合物を併用してもよい。ラテックス化合物を受像材料に付与する時期については、着色剤を付与する前であっても、後であっても、また同時であってもよく、したがつて添加する場所も受像紙中であっても、インク中であってもよく、あるいはポリマーラテックス単独の液状物として使用しても良い。具体的には、特願2000-363090、同2000-315231、同2000-354380、同2000-343944、同2000-268952、同2000-299465、同2000-297365に記載された方法を好ましく用いることができる。

【0063】本発明のインクが用いられるインクジェットプリント用の記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体は、LBK P、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等からなり、必要に応じて従来公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚みは10~250μm、坪量は10~250g/m²が望ましい。支持体には、そのままインク受容層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けてもよい。更に支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。支持体としては、両面をポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテン及びそれらのコポリマー)でラミネートした紙及びプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィン中に、白色顔料(例えば、酸化チタン、酸化亜鉛)又は色味付け染料(例えば、コバル

(16)

29

トブルー、群青、酸化ネオジウム)を添加することが好ましい。

【0064】支持体上に設けられるインク受容層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料が好ましく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の白色無機顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。インク受容層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料が好ましく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。

【0065】インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独又は2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。インク受容層は、顔料及び水性結着剤の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、その他の添加剤を含有することができる。

【0066】インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマ

30

一媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、傷れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0067】前記耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0068】前記耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0069】前記界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帯電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物(例えば、フッ素油)及び固体状フッ素化合物樹脂(例えば、四フッ化エチレン樹脂)が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号(第8~17欄)、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0070】記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えは、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サテンホワイト、珪酸アルミニウム、ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

(17)

31

【0071】バックコート層に含有される水性バインダーとしては、ステレン/マレイン酸塩共重合体、ステレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、ステレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0072】インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バックコート層を含む）には、ポリマーラテックスを添加してもよい。ポリマーラテックスは、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマーラテックスについては、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマーラテックスを媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止できる。また、ガラス転移温度が高いポリマーラテックスをバックコート層に添加しても、カールを防止できる。

【0073】本発明のインクが適用されるインクジェットの記録方式に制限ではなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して、放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット方式等に用いられる。インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多數射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0074】【カラートナー】本発明に用いる色素、即ち化合物（1）を導入するカラートナー用バインダー樹脂としては一般に使用される全てのバインダーが使用出来る。例えば、ステレン系樹脂・アクリル系樹脂・ステレン/アクリル系樹脂・ポリエステル樹脂等が挙げられる。トナーに対して流動性向上、帶電制御等を目的として無機微粉末、有機微粒子を外部添加しても良い。表面をアルキル基含有のカップリング剤等で処理したシリカ微粒子、チタニア微粒子が好ましく用いられる。なお、これらは数平均一次粒子径が10～500nmのものが好ましく、さらにはトナー中に0.1～20質量%添加するのが好ましい。

【0075】離型剤としては、従来使用されている離型剤は全て使用することができる。具体的には、低分子量

32

ポリプロピレン・低分子量ポリエチレン・エチレン-プロピレン共重合体等のオレフィン類、マイクロクリスタリンワックス・カルナウワックス・サゾールワックス・パラフィンワックス等があげられる。これらの添加量はトナー中に1～5質量%添加することが好ましい。

【0076】荷電制御剤としては、必要に応じて添加しても良いが、発色性の点から無色のものが好ましい。例えば4級アンモニウム塩構造のもの、カリックスアレン構造を有するものなどがあげられる。

【0077】キャリアとしては、鉄・フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒径で30～150μmが好ましい。

【0078】本発明のカラートナーが適用される画像形成方法としては、特に限定されるものではないが、例えば感光体上に繰り返しカラー画像を形成した後に転写を行い画像を形成する方法や、感光体に形成された画像を逐次中間転写体等へ転写し、カラー画像を中間転写体等に形成した後に紙等の画像形成部材へ転写しカラー画像を形成する方法等があげられる。

【0079】【感熱転写材料】感熱記録材料は、支持体上に化合物（1）をバインダーとともに塗設したインクシート、及び画像記録信号に従ってサーマルヘッドから加えられた熱エネルギーに対応して移行してきた色素を固定する受像シートから構成される。インクシートは、化合物（1）をバインダーと共に溶剤中に溶解することによって、或いは溶媒中に微粒子状に分散させることによってインク液を調製し、該インクを支持体上に塗布して適宜に乾燥することにより形成することができる。用いる事のできる好ましいバインダー樹脂、インク溶媒、支持体、更には受像シートについては、特開平7-137466号に記載されたものを好ましく用いることができる。

【0080】該感熱記録材料をフルカラー画像記録が可能な感熱記録材料に適用するには、シアノ画像を形成することができる熱拡散性シアノ色素を含有するシアニンインクシート、マゼンタ画像を形成することができる熱拡散性マゼンタ色素を含有するマゼンタインクシート、イエロー画像を形成することができる熱拡散性イエロー色素を含有するイエローインクシートを支持体上に順次塗設して形成する事が好ましい。また、必要に応じて他に黒色画像形成物質を含むインクシートがさらに形成されていても良い。

【0081】【カラーフィルター】カラーフィルターの形成方法としては、初めにフォトレジストによりパターンを形成し、次いで染色する方法、或いは特開平4-163552号、特開平4-128703号、特開平4-175753号公報で開示されているように色素を添加したフォトレジストによりパターンを形成する方法があ

(18)

33

る。化合物(1)をカラーフィルターに導入する場合に用いられる方法としては、これらのいずれの方法を用いても良いが、好ましい方法としては、特開平4-175753号や特開平6-35182号に記載されたところの、熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含有してなるポジ型レジスト組成物、並びに、それを基体上に塗布後、マスクを通して露光し、該露光部を現像してポジ型レジストパターンを形成させ、上記ポジ型レジストパターンを全面露光し、次いで露光後のポジ型レジストパターンを硬化させることからなるカラーフィルターの形成方法を挙げる事ができる。又、常法に従いブラックマトリックスを形成させ、RGB原色系あるいはY、M、C補色系カラーフィルターを得ることができる。

*

化合物(1)のマゼンタ染料

(具体例3-(65)-5-(65)-154)

ジエチレングリコール

8.5 g/L

尿素

150 g/L

グリセリン

37 g/L

トリエチレングリコールモノブチルエーテル

130 g/L

トリエタノールアミン

130 g/L

ベンゾトリアゾール

6.9 g/L

サーフィノール465

0.08 g/L

PROXEL XL2

10 g/L

3.5 g/L

【0084】前記化合物(1)を、下記表1に示すように変更した以外は、インク液Aの調製と同様にして、インク液B~Kを調製した。

【0085】(画像記録及び評価)インク液A~Lをインクジェットプリンター(PM-670C、セイコーエプソン(株)製)のカートリッジに詰め、同機にてインクジェットペーパー(オト光沢紙EX(富士写真フィルム(株)製)に画像を記録した。得られた画像について、色相、紙依存性、耐水性、光堅牢性、耐オゾンガス性、紙依存性を評価した。

<色相>色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表11に示す。下記表1中、○は色相が最良；△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。

<紙依存性>前記オト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色調を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で評価した。

【0086】<耐水性>前記オト光沢紙に画像を形成した反射濃度約1.0のサンプルを、1時間室温乾燥した後、イオン交換水に3分間浸せきし、室温にて自然乾燥させ、サンプルの濃度変化をもとに評価した。ほとんど変化が無いものをA、濃度低下が認められたものをB、濃度低下が大きいものをCとして、三段階で評価し

34

* 【0082】この際使用する熱硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、及び溶剤とそれらの使用量については、前記特許に記載されているものを好ましく使用することができる。

【0083】

【実施例】以下に本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらにより限定されるものでない。

<実施例1>

(水性インクの調製) 下記の成分に脱イオン水を加え1Lとした後、30~40℃で加熱しながら1時間攪拌した。その後KOH 10mol/LにてpH=9に調整し、平均孔径0.25μmのミクロフィルターを用いて減圧濾過してマゼンタ用インク液Aを調製した。

た。

【0087】<耐光性>前記画像を形成したオト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC.I65)を用いて、キセノン光(85000ルクス)を5日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0088】<耐オゾン性>前記画像を形成したオト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5ppmに設定されたボックス内に5日間放置し、オゾンガス下放置前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。ボックス内のオゾンガス濃度は、APPPLICS製オゾンガスマニタ(モデル:OZG-EM-01)を用いて設定した。何れの濃度でも色素残存率が80%以上の場合をA、1又は2点が80%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0089】

【表1】

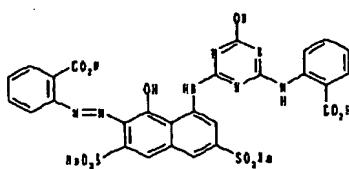
(19)

35

試料	化合物	色調	紙依存性	耐水性	耐光性	耐オゾン性
インク A	3-(65)-5-(65)-154	O	A	A	A	A
インク B	3-(64)-5-(64)-154	O	A	A	A	A
インク C	3-(18)-5-(18)-154	O	A	A	A	A
インク D	3-(18)-5-(65)-154	O	A	A	A	A
インク E	3-(22)-5-(22)-158	O	A	A	A	A
インク F	3-(23)-5-(23)-158	O	A	A	A	A
インク G	3-(23)-5-(65)-154	O	A	A	A	A
インク H	比較色素 1	O	B	B	B	B
インク I	比較色素 2	O	B	B	B	C
インク J	比較色素 3	O	B	B	B	B
インク K	比較色素 4	O	C	C	C	C

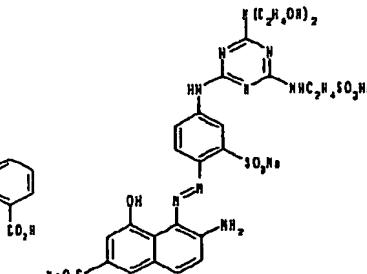
【0090】

比較色素 1

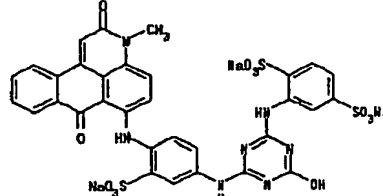


* * 【化10】

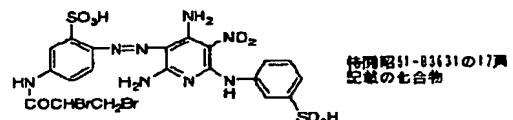
比較色素 2



比較色素 3



比較色素 4



【0091】表1に示すように、インク液A～Gから得られた画像は、インク液H～Kから得られた画像よりも鮮明であった。また、インク液A～Gを用いて得られた画像は、光堅牢性、耐オゾンガス性が優れていた。

【0092】<実施例2>更に、インク液A～Gを用いて、インクジェットプリンター（PM-670C、セイコーエプソン（株）製）により、PM写真紙<光沢>

（KA420PSK、セイコーエプソン（株）製）に画像を記録した。得られた画像の色相、紙依存性、耐水性、光堅牢性、耐オゾンガス性を評価したところ、いずれも表1と同様の結果が得られた。

【0093】<実施例3>実施例1で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850（CANON社製）のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例1と同様な評価を行ったところ、実施例1、2と同様な結果が得られた。

【0094】<実施例4>
(乳化分散インク)

試料101の作製

アゾ化合物（具体例3-（66）-5-（66）-154）5.63g、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム7.04gを、下記高沸点有機溶媒（S-2）4.22g、下記高沸点有機溶媒（S-11）5.63g及び酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。次にこの粗粒分散物を、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC）にて60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更にでき上がった乳化物をロータリーエバボレーターにて酢酸エチルの臭気が無くなるまで脱溶媒を行った。こうして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジェチレングリコール140g、グリセリン50g、SURFYNOL 465（Air Products & Chemicals社）7g、脱イオン水900mlを添加してインクを作製した。

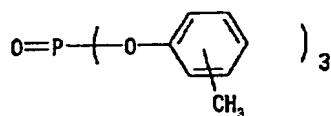
50 【0095】

(20)

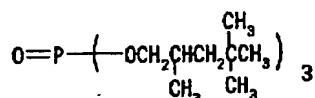
37

【化11】

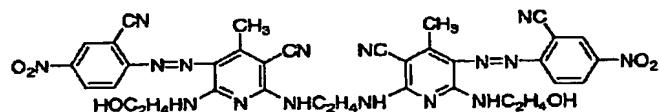
S-2



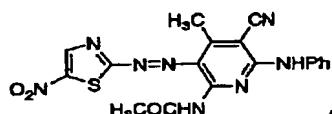
S-11



比較色素5

特開昭58-101158の
実施例1記載の化合物

比較色素6

特開昭49-74718の
実施例222記載の化合物

【0098】

* * 【表2】

試料	化合物	紙依存性	耐水性	耐光性	耐オゾン性
101	3-(66)-5-(66)-154	A	A	A	A
102	3-(65)-5-(65)-154	A	A	A	A
103	3-(22)-5-(22)-152	A	A	A	A
104	3-(23)-5-(65)-154	A	A	A	A
105	3-(23)-5-(23)-152	A	A	A	A
106	比較色素5	B	B	B	C
107	比較色素6	B	B	B	C

【0099】(画像記録及び評価) インク試料101～107及び比較試料について下記評価を行った。「紙依存性」、「耐水性」及び「耐光性」は、各インクジェット用インクを、インクジェットプリンター(EPSILON(株)社製; PM-700C)でフォト光沢紙(富士写真フィルム(株)製; インクジェットペーパー、フォトグレード)に画像を記録した後で評価したものである。

【0100】<紙依存性>前記フォト光沢紙に形成した画像と、別途にPPC用普通紙に形成した画像との色相を比較し、両画像間の差が小さい場合をA(良好)、両画像間の差が大きい場合をB(不良)として、二段階で評価した。

【0101】<耐水性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、1時間室温乾燥した後、30秒間水に浸漬し、室温にて自然乾燥させ、滲みを観察した。滲みが無いものをA、滲みが僅かに生じたものをB、滲みが多いものを

Cとして、三段階で評価した。

【0102】<耐光性>前記画像を形成したフォト光沢紙に、ウェザーメーター(アトラスC. I 65)を用いて、キセノン光(85000lx)を3日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を反射濃度計(X-Rite 310TR)を用いて測定し、色素残存率として評価した。尚、前記反射濃度は、1.1.5及び2.0の3点で測定した。何れの濃度でも色素残存率が70%以上の場合をA、1又は2点が70%未満をB、全ての濃度で70%未満の場合をCとして、三段階で評価した。

【0103】<耐オゾン性>前記画像を形成したフォト光沢紙を、実施例1の水性インクにおいて行った同様の測定及び評価をした。

【0104】表2から明らかのように、本発明のインクジェット用インクは紙依存性が小さく、耐水性、耐光性、耐オゾンガス性に優れている。

(21)

39

【0105】<実施例5>実施例4で作製した同じインクを、インクジェットプリンターBJ-F850(CANON社製)のカートリッジに詰め、同機にて同社のフォト光沢紙GP-301に画像をプリントし、実施例4と同様な評価を行ったところ、実施例4と同様な結果が得られた。

【0106】<実施例6>化合物(1)(3-(66)-5-(66)-154)3質量部、トナー用樹脂[ステレンーアクリル酸エステル共重合体;商品名ハイマーTB-1000F(三洋化成製)]100質量部をボールミルで混合粉碎後、150℃に加熱して熔融混和を行い、冷却後ハンマーミルを用いて粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で微粉碎した。更に分級して1~20マイクロを選択し、トナーとした。このトナー10部に対しキャリヤー鉄粉(商品名EFV250/400;日本鉄粉製)900部を均一に混合し現像剤とした。同様に、表3に示す着色剤を染料(本発明並びに比較例1及び2)は3質量部、顔料(比較例3及び4)は6質量部使用した以外は同様にしてサンプルを調製した。これらの現像剤を用いて乾式普通紙電子写真複写機[商品名NP-5000;キヤノン(株)製]で複写を行った。

【0107】評価テストは、本発明のカラートナーを用いた現像剤によって上記画像形成方法により紙およびOHP上に、それぞれ反射画像(紙上の画像)および透過画像(OHP画像)を作製し、以下に示す方法で実施した。なお、トナー付着量は0.7±0.05(mg/c*

40

*m²)の範囲で評価した。

【0108】得られた画像について、色相と光堅牢性を評価した。色相については、目視にて最良、良好及び不良の3段階で評価した。評価結果を下記表3に示す。下記表3中、○は色相が最良;△は良好であったことを示し、×は色相が不良であったことを示す。光堅牢性については、記録した直後の画像濃度C_iを測定した後、ウェザーメーター(アトラスC.165)を用いて、画像にキセノン光(8万5千ルクス)を5日間照射した後、再び画像濃度C_fを測定し、キセノン光照射前後の画像濃度の差から色素残存率((C_i-C_f)/C_i)×100%を算出し、評価した。画像濃度は反射濃度計(X-Rite310TR)を用いて測定した。評価結果を下記表3に示す。下記表3中、色素残存率が90%以上の場合を○、90~80%の場合を△、80%未満の場合を×として示した。

【0109】OHP画像の透明性については下記方法にて評価した。日立製作所製「330型自記分光光度計」によりトナーが担持されていないOHP用シートをリフレンスとして画像の可視分光透過率を測定し、650nmでの分光透過率を求め、OHP画像の透明性の尺度とした。分光透過率が80%以上を○、70~80%を△、70%以下を×とした。以上の、結果を表3に示す。

【0110】

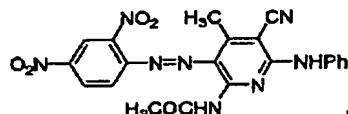
【表3】

	化合物	色相	光堅牢性	透明性
本発明	3-(66)-5-(66)-154	○	○	○
本発明	3-(22)-5-(66)-152	○	○	○
本発明	3-(22)-5-(66)-154	○	○	○
本発明	3-(23)-5-(23)-152	○	○	○
比較例1	比較色素7	○	△	○
比較例2	比較色素8	△	△	△
比較例3	C.I.Pigment Red 57:1	×	○	×
比較例4	C.I.Pigment Red 122	×	○	×

【0111】

【化13】

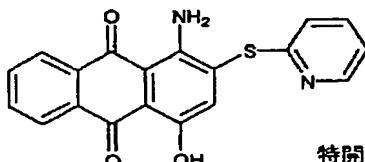
(22)

41
比較色素7

特開昭49-74718の実施例85記載の化合物

42

比較色素8



特開平7-209912の実施例1の化合物

【0112】表3から明らかのように、本発明のカラートナーを用いることにより高いOHP品質を示すので、本発明のカラートナーはフルカラートナーとして使用するのに適している。さらに耐光性が良好なので長期にわたって保存ができる画像を提供することが可能である。

【0113】<実施例7>

<熱転写色素供与材料の作成>支持体として裏面に耐熱*

熱転写色素供与層用塗料組成物：

化合物(1) (3-(48)-5-(48)-128)	10ミリモル
ポリビニルブチラール樹脂(電気化学製デンカブチラール5000-A)	3g
トルエン	40ml
メチルエチルケトン	40ml
ポリイソシアネート	0.2ml
(武田薬品製タケネートD110N)	

次に上記化合物(1) (3-(48)-5-(48)-128)を表4に記載の他の化合物に変えた以外は、上記と同様にして、本発明の熱転写色素供与材料及び比較用熱転写色素供与材料(5-2)～(5-5)をそれぞれ作成した。

【0114】(熱転写受像材料の作成)支持体として厚※

受像層用塗料組成物：

ポリエステル樹脂 (東洋紡製バイロン-280)	22g
ポリイソシアネート (大日本インキ化学製KP-90)	4g
アミノ変性シリコーンオイル(信越シリコーン製KF-857)	0.5g
メチルエチルケトン	85ml
トルエン	85ml
シクロヘキサン	15ml

【0115】上記のようにして得られた熱転写色素供与材料(5-1)～(5-5)と熱転写受像材料とを、熱転写色素供与層と受像層とが接するようにして重ね合わせ、熱転写色素供与材料の支持体側からサーマルヘッドを使用し、サーマルヘッドの出力0.25W/ドット、

* 滑性処理が施された厚さ6μmのポリエチレンテレフターレートフィルム(帝人製)を使用し、フィルムの表面上に下記組成の熱転写色素供与層用塗料組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚みが1.5μmとなるように塗布形成し、熱転写色素供与材料(5-1)を作成した。

※み150μmの合成紙(王子油化製YUPO-FPG-150)を用い、表面に下記組成物をワイヤーバーコーティングにより乾燥時の厚さが8μmとなるように塗布して熱転写受像材料を作製した。乾燥は、ドライヤーで仮乾燥後、温度100℃のオープン中で30分間行った。

パレス巾0.15～15ミリ秒、ドット密度6ドット/mmの条件で印字を行い、受像材料の受像層に色素を像状に染着させたところ、転写むらのない鮮明な画像記録が得られた。次に、上記のようにして得られた記録済の各熱転写受像材料を5日間、Xeライト(17000ル

(23)

43

クス)で照射し、色像の光安定性を調べた。ステータスA反射濃度1.0を示す部分の照射後のステータスA反射濃度を測定し、照射前の反射濃度1.0に対する残存率(百分率)でその安定度を評価した。結果を表4に記*

*した。

【0116】

【表4】

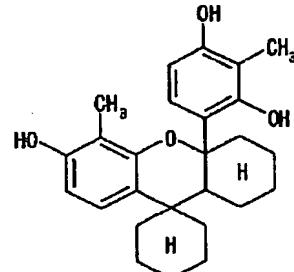
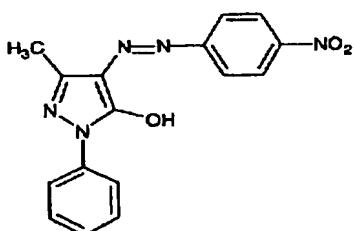
44

熱転写色素供与材料	化合物	最大濃度	光堅牢性(%)	
5-1	3-(48)-5-(48)-128	1.8	92	本発明
5-2	3-(22)-5-(48)-128	1.6	88	本発明
5-3	3-(22)-5-(47)-128	1.7	89	本発明
5-4	3-(23)-5-(23)-128	1.6	85	本発明
5-5	比較色素9	1.8	52	比較例

【0117】

【化14】

比較色素9



【0118】上記のように化合物(1)は、比較用の染料と比較して光堅牢性にすぐれていた。又、色相も鮮であった。

【0119】<実施例8>カラーフィルターの製造方法については、シリコンウエハーに熟硬化性樹脂、キノンジアジド化合物、架橋剤、色素及び溶剤を含むポジ型レジスト組成物をスピンドルコートし、加熱により溶剤を蒸発させた後、マスクを通して露光を行い、キノンジアジド化合物を分解させた。必要により、加熱後、現像してモザイクパターンを得た。露光は日立製作所(株)製i線露光ステッパーHITACHI LD-5010-i(NA=0.40)により行った。又、現像液は住友化学工業(株)製SOPD又はSOPD-Bを用いた。

【0120】<ポジ型レジスト組成物の調整>m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒド(反応モル比=5/5/7.5)混合物から得られたクレゾールノボラック樹脂(ポリスチレン換算質量平均分子量4300)3.4質量部、下式

【0121】

【化15】

【0122】で示されるフェノール化合物を用いて製造されたo-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル(平均2個の水酸基がエステル化されている)1.8質量部、ヘキサメトキシメチロール化メラミン0.8質量部、乳酸エチル20質量部及び表5に示す化合物1質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。

【0123】<カラーフィルターの調製>得られたポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンドルコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、100°Cで加熱し、次いでアルカリ現像により露光部を除去して0.8μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150°C、15分加熱してマゼンタの補色系カラーフィルターを得た。

【0124】<比較例>上記実施例で用いた化合物(1)のマゼンタ色素に変えて、チバガイギー社製オラゾールピンク(マゼンタ染料)1質量部を混合してポジ型レジスト組成物を得た。このポジ型レジスト組成物をシリコンウエハーにスピンドルコートした後、溶剤を蒸発させた。シリコンウエハーを露光後、アルカリ現像して1μmの解像度を有するポジ型着色パターンを得た。これを全面露光後、150°C、10分加熱してマゼンタカラーフィルターを得た。

【0125】<評価>得られたマゼンタカラーフィルターの透過スペクトルを測定し、色再現上重要なスペクトルの短波側、長波側の切れを相対評価した。○は良好、△は何とか許容できるレベル、×は許容できないレベルを表す。また、ウェザーメーター(アトラスC. I 65)を用いて、キセノン光(85000lx)を7日間照射し、キセノン照射前後の画像濃度を測定し、色素残

(24)

45

存率として評価した。

【0126】

【表5】

	化合物	吸収特性	光堅牢性
本発明	3-(66)-5-(66)-154	○	83%
本発明	3-(48)-5-(48)-152	○	84%
比較例	オラソールピンク	△	67%

【0127】比較例と比べ化合物(1)の色素は色再現性に優れることがわかる。また、比較化合物に対し光堅牢性が優れている事が分かった。

46

【発明の効果】本発明によれば、色相と堅牢性に優れた着色画像や着色材料を与える、インクジェットなどの印刷用のインク、感熱記録材料におけるインクシート、電子写真用のカラートナー、LCD、PDPなどのディスプレイやCCDなどの撮像素子で用いられるカラーフィルター、各種繊維の染色の為の染色液などの各種着色組成物を提供し、特に、該色素の使用により良好な色相を有し、光及び環境中の活性ガス、特にオゾンガスに対して堅牢性の高い画像を形成することができるインク及び
10 インクジェット記録方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C 09 D 11/00

識別記号

F I

B 41 M 5/26

テーマコード*(参考)

101 K